

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-317694

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl.

B01J 13/16
B41M 5/28

(21)Application number : 04-152873

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 19.05.1992

(72)Inventor : ITABASHI YUICHI
IGARASHI AKIRA

(54) MICROCAPSULE AND HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide microcapsules excellent in material passing ability under heating as well as material isolating performance at ordinary temp. and a heat sensitive recording material using the microcapsules.

CONSTITUTION: When polyisocyanate is allowed to react with water and at least one of polyamine and polyhydric alcohol to obtain microcapsules, part of the polyisocyanate is previously allowed to react with monohydric alcohol. The objective microcapsules are provided and a heat sensitive recording material using the microcapsules is also provided.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 3 1 7 6 9 4

(43) 公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 2 月 3 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 13/16				
B41M 5/28		8317-4G	B01J 13/02	D
		6956-2H	B41M 5/18	112

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 1 5 2 8 7 3
(22) 出願日 平成 4 年 (1 9 9 2) 5 月 1 9 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 2 0 1
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
(72) 発明者 板橋 祐一
静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写
真フイルム株式会社内
(72) 発明者 五十嵐 明
静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写
真フイルム株式会社内
(74) 代理人 弁理士 滝田 清暉

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセル及びそれを用いた感熱記録材料

(57) 【要約】

【目的】 常温での物質隔離性能に優れると共に、加熱下における物質透過能にも優れたマイクロカプセル、及びそれを用いた感熱記録材料を提供すること。

【構成】 多価イソシアネートを水、多価アミン及び多価アルコールからなる群の中から選択される少なくとも 1 種と反応せしめてなるマイクロカプセルであって、前記多価イソシアネートを予めモノアルコールと一部反応せしめた後使用することを特徴とするマイクロカプセル、及びそれを用いた感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多価イソシアネートを水、多価アミン及び多価アルコールからなる群の中から選択される少なくとも 1 種と反応せしめてなるマイクロカプセルであって、前記多価イソシアネートを予めモノアルコールと一部反応せしめた後使用することを特徴とするマイクロカプセル。

【請求項 2】 実質的に無色の発色成分 A と、該発色成分 A と加熱下に反応して発色する実質的に無色の発色成分 B とを含有する感熱記録層を支持体上に有する感熱記録材料であって、前記発色成分の少なくとも一方がマイクロカプセルに内包されていると共に、該マイクロカプセルが、請求項 1 に記載されたマイクロカプセルであることを特徴とする感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は、マイクロカプセル及びそれをを用いた感熱記録材料に関し、特に常温における物質隔離性能に優れると共に、加熱下における物質透過性能にも優れたマイクロカプセル、及びそれをを用いた熱感度及び保存性に優れた感熱記録材料に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来技術】 マイクロカプセルは数 μm ～数 mm の直径を有するカプセルであり、その内部に微少な粒子や液滴を包含させることによって、感圧紙や感熱記録材料、その他の種々の用途に使用されている。

【 0 0 0 3 】 感圧記録材料には、略無色の発色剤を適当な溶媒に溶解した後、該溶媒の油滴をマイクロカプセルに内包せしめて含有するマイクロカプセル層を支持体上に設けた上葉紙、前記発色剤と反応して発色する顕色剤（以下単に顕色剤という）を含む顕色剤層を他の支持体上に設けた下葉紙とを組み合わせたもの、及び、場合によっては、支持体の一方の面に前記のマイクロカプセル層を、他方の面に顕色剤層を設けた中葉紙を前記上葉紙及び下葉紙と組み合わせたもの、支持体の同一面上に前記のマイクロカプセルと顕色剤とを設けたもの、又は支持体中に前記マイクロカプセル又は顕色剤の何れか一方を含有させ、他方を該支持体上に塗布したもの等がある。

【 0 0 0 4 】 これらの感圧記録材料については、例えば米国特許第 2, 5 0 5, 4 7 0 号、同 2, 5 0 5, 4 8 9 号、同 2, 5 5 0, 4 7 1 号、同 2, 7 3 0, 4 5 7 号、同 3, 4 1 8, 2 5 0 号等に詳細に報告されている。一方、感熱記録材料は、①現像が不要である、②支持体が紙の場合は紙質が一般紙に近い、③取扱が容易である、④発色濃度が高い、⑤記録装置が簡単であり安価である、又、⑥記録時の騒音が無い等の利点があるため、ファクシミリやプリンターの分野で近年急速に普及し、感熱記録材料の用途も拡大している。

【 0 0 0 5 】 感熱記録材料の中には、発色剤を内包する

マイクロカプセル及び顕色剤を含有する記録層を支持体の同一面に設けた感熱記録材料もある。この感熱記録材料を加熱するとマイクロカプセル壁が物質透過性となり、マイクロカプセル内部の発色剤とマイクロカプセルの外の顕色剤が接触して発色するので印字記録することができる。更に、消色剤を使用する感熱記録材料にマイクロカプセルを使用することも知られている。

【 0 0 0 6 】 従来、これらのマイクロカプセルの壁材料としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が良く知られており、上記の高分子物質のうちポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート等が好ましく、特にポリウレタン及びポリウレアが好ましいものとされている。

【 0 0 0 7 】 これらの材料を使用したマイクロカプセルは、従来からコアセルベーション法、界面重合法、in-situ 重合法等により製造されている。コアセルベーション法については米国特許第 2, 8 0 0, 4 5 7 号、同 2, 8 0 0, 4 5 8 号、同 3, 6 8 7, 8 6 5 号等に、界面重合法については米国特許第 3, 4 2 9, 8 2 7 号、同 3, 5 7 7, 5 1 5 号、同 3, 8 8 6, 0 8 5 号等に、in-situ 重合法については米国特許第 3, 7 2 6, 8 0 4 号、同 3, 7 9 6, 6 6 9 号等に詳細に報告されている。

【 0 0 0 8 】 特に、多価イソシアネートと水、多価アミン類若しくは多価アルコール類とを反応させたポリウレタン又はポリウレア膜を使用する界面重合法又は in-situ 重合法は、濃度の高いマイクロカプセル液が得られること、得られるマイクロカプセルの耐水性が良いこと、マイクロカプセル化が短時間でできること等の優れた特徴があるため記録材料に使用されている。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、感熱記録材料の生保存性が十分なマイクロカプセルを使用した場合には熱感度が低下し、熱感度を向上させたマイクロカプセルを使用すると、生保存性が悪化する上印刷裁断時等の記録材料加工時にかかる弱い圧力によって該マイクロカプセルが破壊され易いという欠点があった。

【 0 0 1 0 】 本発明者等は、従来の斯かる欠点を解決すべく鋭意検討した結果、マイクロカプセルの原料である多価イソシアネートを予めモノアルコールと一部反応せしめた後用いた場合には、感熱記録材料の生保存性を良好なものとしたまま、熱感度等を改善することができることを見出し本発明に到達した。

【 0 0 1 1 】 従って本発明の第 1 の目的は、常温での物質隔離性能に優れると共に、加熱下における物質透過性能にも優れたマイクロカプセルを提供することにある。本

発明の第 2 の目的は、生保存性が良好であるのみならず、熱感度にも優れた感熱記録材料を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の諸目的は、多価イソシアネートを水、多価アミン及び多価アルコールからなる群の中から選択される少なくとも 1 種と反応せしめてなるマイクロカプセルであって、前記多価イソシアネートを予めモノアルコールと一部反応せしめた後使用することを特徴とするマイクロカプセル及びそれを

を用いた感熱記録材料によって達成された。

【 0 0 1 3 】モノアルコールと多価イソシアネートを一部反応させることは、モノアルコールを多価シアネートに適宜量添加し、常温或いは加熱下で混合することにより容易に行うことができる。用いられるモノアルコールは特に限定されるものではないが、記録材料の熱感度及び生保存性を高める観点から、 n -ブチルアルコール、 n -オクチルアルコール、ベンジルアルコール等の炭素原子数 2 ~ 9 のものを用いることが好ましい。また、アルキル基の一部がフッ素などのハロゲン原子で置換されていても良い。反応させるモノアルコールの量は、多価イソシアネートのイソシアネート基 ($-NCO$) に対し、 $-OH$ 当量比で 1 ~ 3 0 % の範囲であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】上記モノアルコールと一部反応した多価イソシアネートを用いてマイクロカプセルを製造する方法は、該多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を、乳化剤を含有する水溶液中に微小液滴状に乳化させた後、公知の方法に従って水、多価アミン又は多価アルコール或いはこれらを併用したものと反応させ、油水界面にポリウレタン及び／又はポリウレアの合成被膜を形成させれば良い。

【 0 0 1 5 】本発明で使用する、多価イソシアネートとしてはジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート等の他、これらの誘導体等或いはポリイソシアナートプレポリマー等のポリイソシアナート等が挙げられ、多価アミンとしてはジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、アミノ基を 2 個以上含むプレポリマー、ピペラジン若しくはその誘導体等が挙げられる。また、多価アルコールとしてはポリオール等が

挙げられる。

【 0 0 1 6 】これらのマイクロカプセルの製造方法の詳細については、特開昭 5 8 - 6 6 9 4 8 号公報に記載されている。本発明で使用する疎水性液体は、公知の天然油若しくは合成油又はこれらを併用したものの中から適宜選択して用いる。

【 0 0 1 7 】上記疎水性液体の具体例としては、灯油、パラフィン、ナフテン油、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィン、アルキル化ナフタレン、ジアリールアルカーン、フタル酸エステル及

びリン酸エステル等を挙げることができる。マイクロカプセルの体積平均粒径は、記録材料の品質向上の観点から、 $0.01 \sim 10 \mu m$ になるように微小液滴状に乳化させることが好ましく、特に $0.2 \sim 2 \mu m$ になるようにすることが好ましい。

【 0 0 1 8 】次に、本発明のマイクロカプセルを使用した記録材料について詳述する。前述のように感圧又は感熱により印字等の記録を行うためには、本発明のマイクロカプセルに発色剤を内包させると共に、マイクロカプセルの外（外とはマイクロカプセルを含有している層、又は別の層若しくは別葉紙をも含む概念である）に顕色剤を含有させる必要がある。消色剤を使用する系の場合には、該消色剤をマイクロカプセル中に内包せしめることが好ましい。

【 0 0 1 9 】本発明で使用する発色成分 A 及び発色成分 B とは、物質の接触に基づく発色反応を起こす成分であり、具体的には電子供与性染料前駆体（発色剤）と酸性物質（顕色剤）の組み合わせ又はジアゾ化合物（発色剤）とカップリング化合物（顕色剤）の組み合わせが好ましい。

【 0 0 2 0 】本発明で使用する電子供与性染料前駆体は特に限定されるものではないが、エレクトロンを供与して、或いは酸等のプロトンを受容して発色する性質を有するものであって、通常略無色で、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、顕色剤と接触してこれらの部分骨格が開環若しくは開裂する化合物が用いられる。

【 0 0 2 1 】具体的には、クリスタルバイオレットラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、マラカイトグリーンラクトン、ローダミン B ラクタム、1, 3, 3 - トリメチル - 6' - エチル - 8' - プトキシインドリノベンゾスピロピラン等がある。これらの発色剤に対する顕色剤としては、フェノール化合物、有機酸若しくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が用いられる。これらの顕色剤の具体例は、例えば特開昭 6 1 - 2 9 1 1 8 3 号に記載されている。

【 0 0 2 2 】本発明で使用するジアゾ化合物とは、後述するカップリング成分と呼ばれる顕色剤と反応して所望の色相に発色するものであって、反応前に特定の波長の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が作用しても発色能力を持たなくなる光分解性ジアゾ化合物である。本発明における光分解性のジアゾ化合物とは主に芳香族ジアゾ化合物を指し、更に具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルホネート化合物、ジアゾアミノ化合物等の化合物を指す。

【 0 0 2 3 】以下、代表として主にジアゾニウム塩を例に挙げて説明する。ジアゾニウム塩は、一般式 $ArN_2^+X^-$ で示される化合物である（式中、 Ar は置換された、或いは無置換の芳香族部分を表し、 N_2^+ はジアゾニウム基を表し、 X^- は酸アニオンを表す。）。

【0024】普通、ジアゾニウム塩の光分解波長はその吸収極大波長であるといわれている。また、ジアゾニウム塩の吸収極大波長は、その化学構造に応じて200nm位から700nm位迄変化することが知られている

(「感光性ジアゾニウム塩の光分解と化学構造」角田隆弘、山岡亜夫著 日本写真学会誌29(4) 197~205頁(1965))即ち、ジアゾニウム塩を光分解性化合物として用いると、その化学構造に応じた特定の波長の光で分解し、又、ジアゾニウム塩の化学構造を変えれば、同じカップリング成分とカップリング反応した時の色素の色相も変化する。

【0025】このようなジアゾ化合物の具体例としては、例えば400nm付近に光分解波長を有する化合物として4-ジアゾ-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジプロピルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-メチルベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-エチルヒドロキシエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノ-3-メトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-ジメチルアミノ-2-メチルベンゼン、4-ジアゾ-1-ベンゾイルアミノ-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2, 5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-アニリノベンゼン、4-ジアゾ-1-トルイルメルカプト-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1, 4-メトキシベンゾイルアミノ-2, 5-ジエトキシベンゼン等を挙げることができる。

【0026】光分解用の光源としては、希望する波長の光を発する種々の光源を用いることができ、例えば種々の蛍光灯、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、各種圧力の水銀灯、写真用フラッシュ、ストロボ等種々の光源を用いることができる。

【0027】本発明に用いられるジアゾ化合物(ジアゾニウム塩)とカップリングして色素を形成するカップリング成分は、例えば、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリドの他、レゾルシンを初めとし特開昭62-146678号に記載されているものを挙げることができる。

【0028】本発明においては、前記顔色剤を常法によって固体分散させても良いが、水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを界面活性剤を含有した水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用することができる。後者の場合には、得られた記録層が透明となるので、多色記録材料やOHP用記録材料とする場合に好適である。

【0029】本発明の記録材料で用いる支持体は透明であって不透明であっても良い。透明な支持体としては

例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム等が挙げられ、これらを単独或いは貼り合わせて用いることができる。

【0030】又、フィルム状支持体から記録層全体が剥がれることを防ぐ目的で、マイクロカプセルなどを含有する記録層を支持体上に塗布する前に、支持体上に下塗り層を設けることが望ましい。下塗り層としては、アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、SBR、水性ポリエステル、ポリビニルアルコール、ゼラチン、アルギン酸塩及びデンプン等を用いることができ、膜厚は、0.1~0.5 μ mとすることが望ましい。

【0031】これらの組成物からなる下塗り層は、エアナイフ塗布法等の公知の塗布方法により塗布される。塗布量は1~20g/m²が好ましく、特に3~10g/m²とすることが好ましい。更に、下塗り層を塗布する前には、支持体の表面を公知の方法により活性化処理する事が望ましい。

【0032】活性化処理の方法としては、酸によるエッチング処理、ガスバーナーによる火焰処理、或いはコロナ処理、グロー放電処理等が用いられるが、コストの面或いは簡便さの点から、米国特許第2,715,075号、同第2,846,727号、同第3,549,406号、同第3,590,107号等に記載されたコロナ放電処理が最も好んで用いられる。

【0033】一方、不透明な支持体としては紙、合成紙、アルミ蒸着ベース、前記透明な支持体に顔料等をコートしたもの等が挙げられる。また、記録層には、必要に応じて、顔料、ワックス、硬膜剤等を添加しても良い。

【0034】本発明の感熱記録材料は、電子供与性染料前駆体又はジアゾ化合物を内包した前記マイクロカプセル及び少なくとも顔色剤を乳化又は固体分散した分散物、バインダー等その他の添加物を含有した塗布液を作り、合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布等の塗布法により塗布乾燥して、固形分が2.5~25g/m²の記録層を設けることによって製造することができる。

【0035】必要に応じて、米国特許第2,761,791号、同第3,508,947号、同第2,941,898号、及び同第3,526,528号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」253頁(1973年朝倉書店発行)等に記載された方法等により2層以上に分けて、同時に塗布することも可能であり、塗布量、塗布速

度等に応じて適切な方法を選ぶことができる。

【 0 0 3 6 】本発明に用いる塗液に、顔料分散剤、増粘剤、流動変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤及び着色剤等を必要に応じて適宜配合することは、特性を損なわない限り何ら差し支えない。更に、感熱記録材料の場合と同様な製造方法によって、電子供与性染料前駆体又はジアゾ化合物を内包した前記マイクロカプセルを含有するマイクロカプセル層を一方の支持体の上に塗設した上葉紙、及び顔色剤を含有する顔色剤層を他方の支持体に塗設した下葉紙として組み合わせたもの、等の種々の態様の感圧記録材料を製造することもできる。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】本発明のマイクロカプセルは、予めモノアルコールと一部反応させた多価イソシアネートを用いるために、常温時の物質隔離性及び耐圧力性が十分であるにもかかわらず、加熱下における物質透過性能は極めて良好である。従って、本発明のマイクロカプセルを使用した感熱記録材料は、生保存性が良好であるにもかかわらず、熱感度が従来の感熱記録材料のものに比べて極めて良好である。

【 0 0 3 8 】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【 0 0 3 9 】実施例 1.

【電子供与性染料前駆体を含有するマイクロカプセル液の調製】カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの 1 : 3 付加物 1 5 部を酢酸エチルに溶解し、*n*-ブチルアルコール 0 . 5 部を添加し、混合して室温条件で 1 時間攪拌した。得られた溶液に電子供与性染料前駆体としてスリスタルバイオレットラクトン 3 . 0 部、次いで高沸点溶媒であるアルキルナフタレンを 2 0 部添加し、加熱して均一に混合した。

【 0 0 4 0 】別途、ポリビニルアルコール（重合度 1 7 0 0、鹸化度 8 8 %）の 6 重量 % 水溶液を用意した後、先の電子供与性染料前駆体溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水 6 8 部を加えて均一化した後、攪拌しながら 5 0 °C に昇温し、3 時間カプセル化反応を行わせて目的のカプセル液を得た。カプセルの平均粒子径は 1 . 0 μ m であった。

【 0 0 4 1 】【電子受容性化合物液の調製】電子受容性化合物としてビスフェノール A 3 0 部をポリビニルアルコール 4 重量 % 水溶液 1 5 0 部中に加え、ボールミルにて 2 4 時間分散し、分散液を作製した。分散液中の電子受容性化合物の平均粒径は 1 . 2 μ m であった。

【 0 0 4 2 】【塗布液の調製】次に、上記の電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液及び電子受容性化合物の分散液を、電子供与性染料前駆体／電子受容性化合物の重量比が 1 / 2 となるように混合し、塗布液とした。

【 0 0 4 3 】【感熱記録材料の作製】上記塗布液を、コ

ーティングバーを用いて、上質紙（8 0 g / m²）に乾燥重量で 5 g / m² となるように塗布し、5 0 °C で 3 分間乾燥して感熱記録材料を得た。得られた感熱記録材料に、サーマルヘッド K S T 型（京セラ株式会社製の商品名）を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが 3 0 m J / m m² となるようにサーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決めて印字した後、マクベス R D - 9 1 8 濃度計を用いて発色部と地肌部の濃度を測定した。

【 0 0 4 4 】発色部の濃度は 1 . 4 1、地肌部の濃度は 0 . 1 5 であった。上記感熱記録材料を 4 0 °C - 9 0 % R H（相対湿度）の環境下に 2 4 時間放置し、再度同じ条件で熱印字したところ、発色部の濃度は 1 . 3 8 であり地肌部の濃度は 0 . 1 5 であった。

【 0 0 4 5 】実施例 2 .

【ジアゾ化合物を含有するマイクロカプセル液の調製】マイクロカプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの 1 : 3 付加物 1 5 部を酢酸エチル 2 0 部に溶解し、*n*-ブチルアルコール 0 . 5 部を添加して混合し、室温で 1 時間攪拌した。得られた溶液に、ジアゾ化合物として 4 - (N - (2 - (2 , 4 - ジ - t e r t - アミルフェノキシ) ブチリル) ピペラジノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート 2 . 0 部を溶解した後、高沸点溶媒であるアルキルナフタレンを 2 0 部添加し、加熱して均一に混合した。

【 0 0 4 6 】別途、ポリビニルアルコール（重合度 1 7 0 0、鹸化度 8 8 %）の 6 重量 % 水溶液 5 4 部を用意した後先のジアゾ化合物の溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水 6 8 部を加えて均一化した後、攪拌しながら 4 0 °C に昇温し、3 時間カプセル化反応を行わせて目的のマイクロカプセル液を得た。マイクロカプセルの平均粒径は 1 . 1 μ m であった。

【 0 0 4 7 】【カプラー分散液の調製】カプラーとして、1 - (2' - オクチルフェニル) - 3 - メチル - 5 - ピラゾロン 1 0 部及びパラヒドロキシ安息香酸ドデシル 2 0 部を、ポリビニルアルコール 4 重量 % 水溶液 1 5 0 部中に加え、ボールミルにて 2 4 時間分散して分散液を作製した。分散液中のカプラーの平均粒径は 1 . 2 μ m であった。

【 0 0 4 8 】【塗布液の調製】次に、上記のジアゾ化合物のカプセル液及びカプラー分散液を、ジアゾ化合物／カプラーの重量比が 2 / 3 となるように混合し、目的の塗布液を調製した。

【 0 0 4 9 】【感熱記録材料の作製】上記塗布液を、コーティングバーを用いて、上質紙（8 0 g / m²）に乾燥重量で 5 g / m² となるように塗布し、5 0 °C で 3 分間乾燥して感熱記録材料を得た。得られた感熱記録材料について実施例 1 と同様に評価テストを行った。

【 0 0 5 0 】4 0 °C - 9 0 % R H で 2 4 時間放置前後の

発色部及び地肌部の濃度は、夫々、1. 22と1. 18及び0. 15と0. 17であった。尚、地肌部の濃度は、実施例1と同様に印字した後、発色波長420nmの蛍光灯を用い、塗布したジアゾ化合物が全て分解するまで光照射して画像を定着した後に測定した。

【0051】実施例3.

〔ジアゾ化合物を含有するマイクロカプセル液の調製〕
実施例2で作製したマイクロカプセル液をそのまま用いた。

【0052】〔カプラー分散液の調製〕実施例2で使用したカプラーを2部、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン2部、バラヒドロキシ安息香酸ドデシル4部、トリクレジルホスフェート0. 3部及びマレイン酸ジエチル0. 一部を酢酸エチル10部中に溶解した後、6重量%ポリビニルアルコール溶液50g及び2重量%ドデシルスルホン酸ナトリウム溶液2gを混合した水溶液中に投入し、ホモジナイザーで10分間乳化して目的の乳化液を得た。

【0053】〔塗布液の調製〕次に、上記のジアゾ化合物のマイクロカプセル液及びカプラー乳化液を、ジアゾ化合物／カプラーの重量比が2／3となるように混合し、目的の塗布液を調製した。

【0054】〔記録材料の作製〕上記塗布液を、コーティングバーを用いて、上質紙(80g/m²)に乾燥重量で5g/m²となるように塗布し、50℃で3分間乾燥して透明な感熱層を有する感熱記録材料を得た。得られた感熱記録材料について実施例1と同様に評価テストを行った。

【0055】40℃-90%RHで24時間放置前後の発色部及び地肌部の濃度は、夫々、1. 11と1. 06及び0. 15と0. 16であった。尚、地肌部の濃度は、実施例2の場合と同様に印字した後、発色波長420nmの蛍光灯を用いて塗布したジアゾ化合物が全て分解するまで光照射し、画像を定着した後に測定した。

【0056】実施例4. 実施例2で用いたn-ブチルアルコールの代わりに、n-オクチルアルコールを用いた他は実施例2と同様にして感熱記録材料を作製し、同様に評価テストを行った。40℃-90%RHで24時間

放置前後の発色部及び地肌部の濃度は、夫々、1. 25と1. 20及び0. 15と0. 19であった。

【0057】実施例5. 実施例2で用いたn-ブチルアルコールの代わりに、ベンジルアルコールを用いた他は実施例2と同様にして感熱記録材料を作製し、同様に評価テストを行った。40℃-90%RHで24時間放置前後の発色部及び地肌部の濃度は、夫々、1. 23と1. 18及び0. 15と0. 17であった。

【0058】比較例1. 実施例1で用いたn-ブチルアルコールを用いない他は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、同様に評価テストを行った。40℃-90%RHで24時間放置前後の発色部及び地肌部の濃度は、夫々、1. 10と1. 09及び0. 15と0. 16であった。

【0059】比較例2. 実施例2で用いたn-ブチルアルコールを用いない他は、実施例2と同様にして感熱記録材料を作製し、同様に評価テストを行った。40℃-90%RHで24時間放置前後の発色部及び地肌部の濃度は、夫々、1. 00と0. 95及び0. 15と0. 17であった。

【0060】比較例3. 実施例2で用いたマイクロカプセル液に代えて、n-ブチルアルコールを用いない他は実施例2と同様にして作製したカプセル液を用いた他は、実施例2と同様にして感熱記録材料を作製し、同様に評価テストを行った。40℃-90%RHで24時間放置前後の発色部及び地肌部の濃度は、夫々、0. 98と0. 96及び0. 15と0. 16であった。

【0061】比較例4. 実施例2で用いたn-ブチルアルコールに代えて、1, 5ペンタンジオールを用いた他は、実施例2と同様にして感熱記録材料を作製し、同様に評価テストを行った。40℃-90%RHで24時間放置前後の発色部及び地肌部の濃度は、夫々、1. 03と0. 96及び0. 15と0. 18であった。実施例1～5及び比較例1～4の結果をまとめると表1の如くである。

【0062】

【表1】

試料	フレッシュ		40℃-90% 2 4 時間後	
	地肌濃度	発色濃度	地肌濃度	発色濃度
実施例 1	0.15	1.41	0.15	1.38
実施例 2	0.15	1.22	0.17	1.18
実施例 3	0.15	1.11	0.16	1.06
実施例 4	0.15	1.25	0.19	1.20
実施例 5	0.15	1.23	0.17	1.18
比較例 1	0.15	1.10	0.16	1.09
比較例 2	0.15	1.00	0.17	0.95
比較例 3	0.15	0.98	0.16	0.96
比較例 4	0.15	1.03	0.18	0.96

表 1 の結果は、本発明のマイクロカプセルが、常温付近での物質隔離性能（保存性）に優れているにもかかわらず、

加熱印字時の物質透過性能（熱感度）にも優れることを実証するものである。